

Wavelength-converting casting composition and its use

JP11-500584
Abstract

Patent number: JP11500584T

Publication date: 1999-01-12

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: H01L33/00; C09K11/00; C09K11/80; H05B33/04

- european: C09K11/463B3; C09K11/463D; C09K11/467B3; C09K11/467D; C09K11/475B; C09K11/475B5; C09K11/475D; H01L33/00B2B; H01L33/00B3B

Application number: JP19970514190T 19970922

Priority number(s): WO1997DE02139 19970922; DE19961038667 19960920

Also published as:

WO9812757 (A1)

EP0862794 (A1)

US6066861 (A1)

JP2002317178 (A)

JP2002317177 (A)

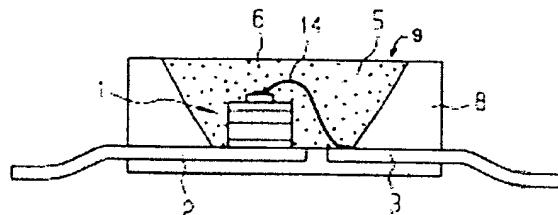
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP11500584T

Abstract of corresponding document: **US6066861**

The wavelength-converting casting composition is based on a transparent epoxy casting resin with a luminous substance admixed. The composition is used in an electroluminescent component having a body that emits ultraviolet, blue or green light. An inorganic luminous substance pigment powder with luminous substance pigments is dispersed in the transparent epoxy casting resin. The luminous substance is a phosphorous group of the general formula A₃B₅X₁₂:M, and the luminous substance pigments have particle sizes <20 μm and a mean grain diameter d₅₀<5 μm.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-500584

(43)公表日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl.*

H 01 L 33/00
C 09 K 11/00
11/80
H 05 B 33/04

識別記号

CPB

F I

H 01 L 33/00
C 09 K 11/00
11/80
H 05 B 33/04

N

F

CPB

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平10-514190
(22)出願日 平成9年(1997)9月22日
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)5月20日
(86)国際出願番号 PCT/DE97/02139
(87)国際公開番号 WO98/12757
(87)国際公開日 平成10年(1998)3月26日
(31)優先権主張番号 19638667.5
(32)優先日 1996年9月20日
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), BR, CN, JP, K
R, US

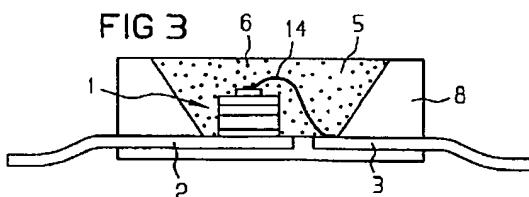
(71)出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 デー-80333 ミュン
ヘン ウィッテルスバッヒアーブラツツ
2
(72)発明者 ヘーン、クラウス
ドイツ連邦共和国 デー-82024 タウフ
キルヒエン ベータールーベルト-マイ
ヤーヴェーク 5
(72)発明者 デブライ、アレクサンドラ
ドイツ連邦共和国 デー-93049 レーゲ
ンスブルク グリューンベックシュトラー
セ 8
(74)代理人 弁理士 山口 嶽

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 波長変換する注型材料、その使用方法及びその製造方法

(57)【要約】

発光物質が混ぜられている透明なエポキシ注型樹脂を基材とする、紫外線、青色光或いは緑色光を放出する半導体素子(1)を備えたエレクトロルミネセンス素子用の波長変換する注型材料(5)。この透明なエポキシ注型樹脂に一般式A₂B₆X₁₂:Mを持つ発光物質の群からの発光物質顔料(6)を備えた無機の発光物質顔料粉末が分散され、かつこの発光物質顔料が≤10 μmの粒子の大きさと平均粒子直径d₅₀≤5 μmを備える。



【特許請求の範囲】

1. 発光物質が添加されている透明なエポキシ注型樹脂を基材とし、紫外線、青色光或いは緑色光を放出する半導体素体(1)を備えたエレクトロルミネセンス素子のための波長変換する注型材料(5)であって、この透明なエポキシ注型樹脂に、一般式 $A_2 B_5 X_{12} : M$ を持つ発光物質の群からの発光物質顔料(6)を備えた無機の発光物質顔料粉末が分散され、かつこの発光物質顔料が $\leq 20 \mu m$ の粒子の大きさと平均粒子直径 $d_{50} \leq 5 \mu m$ を持っていることを特徴とする波長変換する注型材料。
2. 発光物質顔料(6)が球状或いは鱗状であることを特徴とする請求項1に記載の注型材料。
3. 発光物質顔料(6)の平均粒子直径 d_{50} が $1 \mu m$ と $2 \mu m$ との間にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の注型材料。
4. 注型材料(5)が次により構成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載の注型材料。
 - a) エポキシ注型樹脂 ≥ 60 重量%
 - b) 発光物質顔料 > 0 かつ ≤ 25 重量%
 - c) 摂変性剤 > 0 かつ ≤ 10 重量%
 - d) 鉱物性散乱剤 > 0 かつ ≤ 10 重量%
 - e) 加工補助剤 > 0 かつ ≤ 3 重量%
 - f) 疏水性剤 > 0 かつ ≤ 3 重量%
 - g) 結合剤 > 0 かつ ≤ 2 重量%
5. 発光物質顔料としてセリウムをドープしたざくろ石の群からの粒子が使用されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1つに記載の注型材料。
6. 発光物質顔料としてYAG:Ce粒子が使用されていることを特徴とする請求項5に記載の注型材料。
7. 鉄の含有量が ≤ 20 ppmであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1つに記載の注型材料。
8. 発光物質顔料(6)がシリコーン被膜を備えていることを特徴とする請求項

1乃至7のいずれか1つに記載の注型材料。

9. 発光物質顔料粉末がエポキシ注型樹脂と混ぜられる前に $\geq 200^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1つに記載の注型材料の製造方法。

10. 発光物質顔料粉末がエポキシ注型樹脂と混ぜられる前に高温沸騰しているアルコールに浸され、次いで乾燥されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1つに記載の注型材料の製造方法。

11. 発光物質顔料粉末にエポキシ注型樹脂と混ぜられる前に疏水性シリコーンワックスが付加されることを特徴とする請求項9又は10に記載の方法。

12. 発光物質顔料粉末がアルコール、グリコールエーテル及びシリコーンでもってエポキシ注型樹脂において高温で表面改質されることを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1つに記載の方法。

13. 半導体素子の動作中に電磁放射線を放出する半導体素体(1)を備えた発光半導体素子に請求項1乃至12のいずれか1つに記載の注型材料を使用する方法において、半導体素体(1)が半導体素子の動作中に紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の電磁放射線を放出するのに適している半

導体層列(7)を備え、発光物質顔料がこのスペクトル範囲から出る電磁放射線の一部をより大きな波長を備えた放射線に変換し、半導体素子が混合放射線、特に、この放射線と紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲からなる混合色光を放出するようにしたことを特徴とする注型材料の使用方法。

14. 注型材料が半導体素体(1)の少なくとも一部を包囲していることを特徴とする請求項13に記載の発光半導体素子。

15. 半導体素体(1)から放出された青色スペクトル範囲の放射線が $\lambda = 430\text{ nm}$ 或いは $\lambda = 450\text{ nm}$ においてルミネセンス強度の最大を示すことを特徴とする請求項13に記載の記載の発光半導体素子。

16. 半導体素体(1)が非透光性の基本容器(8)の空所(9)に配置され、この空所(9)が少なくとも部分的に注型材料(5)で満たされていることを特徴とする請求項13乃至15のいずれか1つに記載の発光半導体素子。

17. 注型材料(5)がマトリクス格子及びドーピングの種類及び程度に関して種々の発光物質顔料(6)を備えていることを特徴とする請求項13乃至16のいずれか1つに記載の発光半導体素子。

【発明の詳細な説明】

波長変換する注型材料、その使用方法及びその製造方法

この発明は、特に紫外線、青色或いは緑色光を放出する物体を備えたエレクトロルミネセンス素子に使用するための、発光物質が添加されている透明なエポキシ注型樹脂を基材とした波長変換する注型材料に関する。

このような素子は例えばドイツ国特許出願公開第3804293号明細書により公知である。そこにはエレクトロルミネセンス或いはレーザーダイオードを備え、このダイオードから放出された放出スペクトルが、蛍光を放出し光を変換する有機顔料が添加されている合成樹脂からなる素子によってより大きい波長にずらされる装置が記載されている。この装置から放出された光は、これにより、発光ダイオードから放出された光と異なる色を持っている。合成樹脂に添加された顔料の種類に応じて同一のダイオードの型でもって種々の異なる色に発光する発光ダイオード装置が作られる。

発光ダイオードの多くの潜在的な適用範囲、例えば自動車の電装部品領域における指示器、航空機や自動車の照明装置或いは全色に適したLEDディスプレーにおいて、混色光、特に白色光を放出させる発光ダイオード装置に対する要求が益々発生している。

有機の発光物質を備えた最初に挙げた種類の今まで公知の注型材料は、しかしながら、温度や温度・湿度が加わったときに色位置、即ちエレクトロルミネセンス素子により放出された光の色のずれを示す。

日本特許出願平7-176794号公報には白色光を発するプレーナ型の光源で、透明板の1つの端面に青色光を放出する2つのダイオードが配置され、これらのダイオードにより透明板の中に光を放出するものが記載されている。この透明板は互いに対向する2つの主表面の1つが、透明板がダイオードの青色光で励起されるとき、光を放出するルミネセンス物質で被膜されている。ルミネセンス物質から放出される光はダイオードから放出される青色光とは異なる波長を持っている。この公知の素子においては、ルミネ

センス物質を、光源が均質な白色光を放出するように被着することは特に困難で

ある。さらに、例えば透明板の表面の非平滑性によりルミネセンス膜の膜厚が僅かに変動しても放出された光の白色トーンの変動を起こすので、大量生産における再現性にも問題がある。

この発明の課題は、最初に挙げた種類の注型材料で、均質な混合色を放出し、大量生産を適用可能な技術的コストと大幅に再現可能な素子特性をもって可能とするエレクトロルミネセンス素子を作り得るものを開発することにある。この発明は、放出される光をまた温度や温度・湿度の負荷の際にもその色が安定するようしようとするものである。さらに、このような注型材料の製造方法を提示しようとするものである。

この課題は、請求項1に記載の特徴を備えた注型材料により解決される。この注型材料の有利な構成及び使用方法は従属する請求項2乃至11並びに12乃至16に記載されている。

この発明によれば、透明なエポキシ注型樹脂に一般式 $A_3 B_5 X_{12} : M$ を持つざくろ石マトリクス格子を基材した無機鉱物性の発光物質顔料粉末が分散され、発光物質顔料粉末が粒子サイズ $\leq 20 \mu\text{m}$ と平均粒子直径 $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ とを持つ。特に好ましくは平均粒子直径 d_{50} が1乃至2 μm の間にある。このような粒子の大きさにおいて好ましい製造収量を確保することができる。

無機鉱物性の発光物質は、好ましいことに、極めて温度及び温度・湿度に安定している。

この発明による注型材料の特に好ましい実施例においてはこの注型材料は次のものから構成される。即ち、

- a) エポキシ注型樹脂 ≥ 60 重量%
- b) 発光物質顔料 ≤ 25 重量%
- c) 摂変性剤 ≤ 10 重量%
- d) 鉱物性分散剤 ≤ 10 重量%
- e) 加工補助剤 ≤ 3 重量%
- f) 疏水性剤 ≤ 3 重量%
- g) 結合剤 ≤ 2 重量%

好適なエポキシ注型樹脂は、例えばドイツ国特許出願公開第2642465号明細書の4乃至9頁、特に実施例1乃至4に、及びヨーロッパ特許第0039017号明細書の2乃至5頁、特に実施例1乃至8に記載されており、ここではその公開内容を採用する。

摺変性剤としては、例えば発熱性ケイ酸が使用される。この摺変性剤は、発光顔料粉末の沈降を低減するために、エポキシ注型樹脂の濃縮に用いられる。注型樹脂の加工性のためにはさらに流動性及び濡れ性が調整される。

素子の光像を最適化するための鉱物性分散剤としては特にCaF₂が使用される。

加工補助剤としては例えばグリコールエーテルが適している。これはエポキシ注型樹脂と発光顔料粉末との間の協調性を改善し、これにより発光顔料粉末とエポキシ注型樹脂との間の分散の安定化のために使用される。この目的ではまたシリコーンを基材とする表面改質剤も使用することができる。

疏水性剤、例えば流動性シリコーンワックスも同様に顔料表面の改質の作用をし、特に無機の顔料表面の有機の樹脂との協調性及び濡れ性が改善される。

結合剤、例えば機能的なアルコキシルオクサンは顔料と注型材料の硬化状態におけるエポキシ樹脂との間の接着性を改善する。これによりエポキシ樹脂と顔料との間の境界面が例えば温度変動の場合に剥離することがない。エポキシ樹脂と顔料との間に空隙があると素子における光損失を招くことになる。

エポキシ注型樹脂、特に還元性オキシランドライリングを備えたエポキシ注型樹脂は、好ましくは、モノ及び／又は多官能エポキシ注型樹脂系（≥80重量%、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル）、還元希釈剤（≤10重量%、例えば芳香性モノグリシジルエーテル）、多官能アルコール（≤5重量%）、シリコーン基材の脱ガス剤（≤1重量%）及び色数を調整するための脱色成分（≤1重量%）を含む。

注型材料の特に優れた実施例においては発光物質顔料は球状或いは鱗状である。このような顔料のアグロメレーション作用の傾向は好ましいことに非

常に小さい。H₂O含有量は2%以下にある。

無機の発光物質顔料粉末を有するエポキシ注型樹脂の製造及び加工の際には一般に濡れ性の問題の他に沈降の問題も発生する。特に $d_{50} \leq 5 \mu m$ の発光物質顔料粉末は著しくアグロメレーション作用の傾向がある。最後に挙げた注型材料組成においては発光物質顔料は好ましいことに上述の粒子サイズにおいて実質的に凝集がなくかつ均質にエポキシ注型樹脂に分散される。この分散は注型材料を比較的長く保管する場合にも安定している。従って実質的に濡れ性及び／又は沈降の問題は発生しない。

発光物質顔料としてはセリウムをドープしたざくろ石の群からの粒子、特に YAG : Ce 粒子が特に好適に使用される。好ましいドーピング濃度は例えば 1 % で、好ましい発光物質濃度は例えば 1.2 % である。さらに、特に高純度の発光物質顔料粉末は、好ましくは、 $\leq 5 ppm$ の鉄成分を有している。鉄成分が多くすると素子の光損失が高くなる。発光物質顔料粉末は著しく磨耗性がある。それ故、注型材料の鉄含有量はその製造の際にかなり上昇する可能性がある。注型材料の鉄含有量は 2.0 ppm 以下であるのがよい。

無機発光物質 YAG : Ce は、特に、約 1.84 の屈折率を持つ非可溶性の色素顔料であるという特別の長所を持つ。これにより波長変換の他に分散及び散乱効果が生じ、これにより青色のダイオードビームと黄色の変換ビームとの混合がよくなる。

さらに、エポキシ樹脂における発光物質濃度は無機発光物質顔料を使用する場合は、有機顔料の場合のように、可溶性によって制限されないことが特に有利である。

アグロメレーションをさらに減少させるために、発光物質顔料は好ましくはシリコーン被膜を備えていることができる。

この発明による注型材料の優れた製造方法においては、発光物質顔料粉末はエポキシ注型樹脂と混ぜる前に例えば約 10 時間 200 °C 或いはそれ以上の温度で熱処理される。これにより同様にアグロメレーションの傾向が減少する。

これに代わって或いは付加的に、このために発光物質顔料粉末はエポキシ

注型樹脂と混ぜる前に高沸騰のアルコールに浸され、次いで乾燥される。アグロ

メレーションを減少させるための他の方法は、エポキシ注型樹脂と混ぜる前に発光物質顔料粉末に疏水性のシリコーンワックスを添加することである。顔料をグリコールエーテルの存在の下で、例えば16時間60℃以上の温度で加熱することによる蛍光物質の表面安定化も特に有益である。

発光物質顔料の分散の際に、磨耗を原因とする邪魔な不純物を回避するために、反応容器、攪拌及び分散装置並びに圧延装置はガラス、コランダム、炭化物や窒化物並びに特別に硬化された鋼材からなるものが使用される。アグロメレーションのない発光物質の分散はまた超音波法で或いは篩いやガラスセラミックの溶解多孔質材の使用によっても確保することができる。

白色に光るオプトエレクトロニクス素子を製造するための特に優れた無機の発光物質は蛍光物質 $YAG : Ce$ ($Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$) である。この物質は特に簡単に従来LEDの技術分野において使用してきた透明なエポキシ注型樹脂に混合することができる。さらに、発光物質としては希土類をドープしたざくろ石、例えば $Y_3Ga_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Y(AI, Ga)_3O_{12} : Ce^{3+}$ 及び $Y(AI, Ga)_3O_{12} : Tb^{3+}$ が考えられる。

混合色の光を作るためには、さらに特に、希土類を加えたチオ没食子酸塩、例えば $CaGa_2S_4 : Ce^{3+}$ や $SrGa_2S_4 : Ce^{3+}$ が適している。同様にこのために希土類を加えたアルミニン酸塩、例えば $YAlO_2 : Ce^{3+}$ 、 $YGaO_2 : Ce^{3+}$ 、 $Y(AI, Ga)O_3 : Ce^{3+}$ 、及び希土類を加えたオルトケイ酸塩 $M_2SiO_5 : Ce^{3+}$ ($M : Sc, Y, Sc$)、例えば $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$ が考えられる。すべてのイットリウム化合物においてイットリウムは原則としてスカンジウム或いはランタンによって置換することもできる。

この発明による注型材料は放射線を放出する半導体素体、特に $GaxIn_{1-x}N$ 或いは $GaxAl_{1-x}N$ からなる活性半導体層或いは層列を備え、動作中に紫外線、青色及び/又は緑色スペクトル範囲の放射線を放出する半導体素体において良好に使用される。注型材料中の発光物質粒子はこのスペクトル範囲から出る放射線をより大きな波長を持つ放射線に変換して、半導体

素子がこの放射線と紫外線、青色及び/又は緑色スペクトル範囲からの放射線と

からなる混合放射線、特に混合色の光を放出するようとする。即ち、例えば、発光物質粒子は半導体素体から放出された放射線の一部をスペクトル的に選択的に吸収し、長波長範囲で放出する。好ましいことに半導体素体から放出された放射線は波長 λ が $520\text{ }\mu\text{m}$ 或いはそれ以下において相対的な強度最大値を示し、発光物質粒子からスペクトル的に選択的に吸収された波長範囲はこの強度最大値の外にある。

同様に、好ましいことに、異なる波長で放出する複数の種々の発光物質粒子もまた注型材料に分散される。このことは特に異なるマトリクス格子に異なるドーピングにより達成される。これにより、好ましいことに、素子から放出される光の多種多様な混合及び色温度を作ることが可能である。このことは、全色に適したLEDに特に有利である。

この発明による注型材料の優れた使用方法においては放射線を放出する半導体素体（例えば、LEDチップ）は少なくとも部分的にこの注型材料で包囲されている。注型材料は、この場合、同時に素子の被覆（容器）として利用されるのがよい。この構成による半導体素子の利点は、主として、その製造のために慣用的な、従来の発光ダイオード（ラジアル形発光ダイオード）の製造のために使用されてきた生産ラインが使用できるということにある。素子の被覆には従来の発光ダイオードにおいて使用された透明な合成樹脂に代わってこの注型材料が容易に使用される。

この発明による注型樹脂によれば唯一の色の光源、特に唯一の青色光を放出する半導体を備えた発光ダイオードで、混合色、特に白色光が容易に得られる。例えば、青色光を放出する半導体素体でもって白色光を作るために、半導体素体から放出された放射線の一部が無機の発光物質顔料によって青色のスペクトル範囲から青色に対して補色の黄色のスペクトル範囲に変換される。

白色光の色温度或いは色位置は、その場合、発光物質の粒子の大きさ及び濃度を適切に選択することにより変えることができる。さらに、発光物質を混合して、これにより放出される光の所望の色位置を正確に設定することもできる。

この注型材料は、放出される放射線スペクトルが $420\text{ }\mu\text{m}$ と $460\text{ }\mu\text{m}$ との間の、特に $430\text{ }\mu\text{m}$ （例えば、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ を基材とする半導体素体）或いは $450\text{ }\mu\text{m}$ （例えば、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ を基材とする半導体素体）の波長において強度の最大を示す放射線放出半導体において特に優れて使用される。このような半導体素子により、好ましいことに、CIEの色図表の殆ど全ての色及び混合色を作り出すことができる。エレクトロルミネセンス半導体材料からなる放射線放出半導体素体の代わりに、しかしま他のエレクトロルミネセンス物質、例えば重合体材料を使用することもできる。

この注型材料は、エレクトロルミネセンス半導体素体が予め作られた、場合によつては既にリードフレームを備えた容器の空所に配置され、この空所が注型材料で満たされている発光性半導体素子（例えば、発光ダイオード）に対して特に好適である。このような半導体素子は従来の生産ラインで大量に製造できる。このためにはただ半導体を容器に取りつけた後に注型材料がこの空所に満たされねばならない。

白色光を放出する半導体素子は、好ましいことに、発光物質を半導体素体から放出される青色光が補色の波長範囲に、特に青色及び黄色に、或いは例えば青、緑及び赤の加算的三重点に変換されるように選ぶことにより、この発明による注型材料でもって実現することができる。この場合、黄色もしくは緑色或いは赤色光は発光物質を介して作られる。これにより作られた白色光の色調（CIE色図表における色位置）は、その場合、発光物質の混合及び濃度を適切に選択することにより変えることができる。

エレクトロルミネセンス半導体から放出される放射線と発光物質によって変換される放射線の混合を、従つて発光素子から放出される光の色の均質性を改善するため、この発明による注型材料の好ましい構成においては、付加的に、青色に発光し、半導体から放出される放射線のいわゆる方向性を弱める顔料が添加される。なお、方向性とは、半導体から放出された放射線が優先的な放射方向を持つことと解される。

青色光を放出するエレクトロルミネセンス半導体素体を備え、白色光を放

出するこの発明による半導体素子は、注型材料として使用されるエポキシ樹脂に無機の発光物質 YAG:Ce ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) を混合することにより、特に優れて実現することができる。半導体素子から放出される青色光の一部は、この場合、無機の発光物質 $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ によって黄色のスペクトル範囲に、それ故青色に対する補色の波長範囲にずらされる。白色光の色調 (CIE色図表における色位置) は、その場合、顔料の濃度を適切に選択することにより変えることができる。

注型材料には付加的に光を散乱する粒子、いわゆる散乱剤を添加することができる。これにより、好ましいことに、半導体素子の色印刷及び発光特性がさらに改善される。

この発明による注型材料によれば、好ましいことに、エレクトロルミネンス半導体により可視光線の他に放出された紫外線も可視光線に変換される。これにより半導体から放出される光の明るさが明らかに高まる。

この発明による白色光を放出し、ルミネンス変換色素として YAG:Ce が使用されている半導体素子の特別な利点は、この発光物質が青色光で励起されたとき吸収と放出との間で約100 nmのスペクトルのずれを起こすということにある。これにより発光物質により放出された光の再吸収の著しい削減、従ってより高い光収量を得ることができる。さらに、 YAG:Ce は高い熱的及び光化学的 (例えば、UVの) 安定性 (有機の発光物質より遙に高い) を持っているので、屋外適用及び/又は高温領域用の白色光放出ダイオードも実現可能である。

YAG:Ce は、今までに再吸収、光収量、熱的及び光化学的安定性及び加工性に関して最も適した発光物質であることが明らかにされた。しかしながら、セリウムを加えた他の蛍光物質、特にセリウムを加えたざくろ石の型も考えられる。

一次放射線の波長変換はマトリクス格子における活性な遷移金属中心の結晶界分解により決定される。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のざくろ石格子においてYをGd及び/又はLuにより並びにAlをGaにより置換することにより、放出波長は、さらにドーピングの方式による場合のように、種々の形にずらすこ

とができる。Ce³⁺中心をEu³⁺及び／又はEr³⁺に置換することにより対応のシフトを生じさせることができる。Nd³⁺及びEr³⁺の対応のドーピングによりその上比較的大きいイオン半径及び従って比較的小さい結晶界分割に基づき赤外線放出素子も可能となる。

この発明のさらなる特徴、長所及び合目的性について2つの実施例を図1乃至8と関連して以下に説明する。図面において、

図1はこの発明による注型材料を備えた第一の半導体素子の概略断面図、図2はこの発明による注型材料を備えた第二の半導体素子の概略断面図、図3はこの発明による注型材料を備えた第三の半導体素子の概略断面図、図4はこの発明による注型材料を備えた第四の半導体素子の概略断面図、図5はこの発明による注型材料を備えた第五の半導体素子の概略断面図、図6はGaNを基材とする層列を備え、青色光を発する半導体の放出スペクトルの概略グラフ、

図7はこの発明による注型材料を備え、白色光を発する2つの半導体素子の放出スペクトルの概略グラフ、

図8は白色光を発する他の半導体素子の放出スペクトルの概略グラフを示す。

各図において同一もしくは同一に機能する部分は同一の符号で示される。

図1のルミネセンス半導体素子においては、半導体素体1は導電性の接続手段、例えば金属蝋材或いは接着剤によりその裏側の接触11で第一の電気端子2に固定されている。表側の接触12はボンディングワイヤー14により第二の電気端子3に接続されている。

半導体素体1の自由表面及び電気端子2及び3の部分領域は、硬化された、波長変換する注型材料5で直接包囲されている。この注型材料は特に次の組成を持っている。即ち、エポキシ注型樹脂80～90重量%、発光物質顔料(YAG:Ce)≤15重量%、ジエチレングリコールモノメチルエーテル≤2重量%、テゴプレン6875-45≤2重量%、エアロシリ200≤5重量%。

この発明による半導体素子の図2に示された実施例は、半導体素体1と電気端子2及び3の部分領域が波長変換する注型材料の代わりに透明な被覆1

5で包囲されている点で、図1のものと異なる。この透明な被覆15は半導体素体1から放出された放射線の波長変換の作用はせず、例えば発光ダイオードの技術分野で従来使われているエポキシ、シリコーン或いはアクリル樹脂、或いは例えば無機ガラスのような他の適当な透光性物質からなる。

この透明の被覆15上には、図2に示すように、波長変換する注型材料からなり、被覆15の全表面を覆う層4が被着されている。この層4はこの表面の部分領域のみを覆うようにすることも同様に考えられる。層4は、例えば、発光物質粒子6を添加されている透明なエポキシ樹脂からなる。この場合も、白色光を発する半導体素子の発光物質としてはYAG:Ceが特に適している。

図3に示した、この発明による注型材料を備えた特に好ましい素子においては、第一及び第二の電気端子2、3が空所9を備えた透明な、必要に応じて既製の基本容器8に埋め込まれている。ここで「既製」とは、容器8が、半導体素体が端子2に取り付けられる前に、既に端子2、3に例えば射出成形により形成されていることを意味する。容器8は、例えば透光性の樹脂からなり、空所9はその形状に関して半導体素体によって動作中放出される光の反射体17として（場合によっては、空所9の内壁に適当に被膜することにより）形成されている。このような容器8は特にプリント板に表面実装可能な発光ダイオードにおいて使用される。容器は半導体素体を組み立てる前に、電気端子2、3を備えている帯導体（リードフレーム）に、例えば射出成形による取り付けられる。

空所9は注型材料5で満たされ、この注型材料の組成は図1の説明と関連して上記に挙げたものに一致する。

図4にはいわゆるラジアル形のダイオードが示されている。この場合、エレクトロルミネセンス半導体素体1は第一の電気端子2の反射体として形成されている部分16に例えば蝋付け或いは接着により固定されている。このような容器構造形状は発光ダイオードの技術では公知であり、従って詳細に説明する必要はない。

半導体素体1の自由表面は発光物質粒子6を備えた注型材料5で直接覆われ、この注型材料は別の透明な被覆10で取り囲まれている。

完全を期すために、ここで、図4の構造形状においても図1の素子と同様に、発光物質粒子6を備えた硬化性注型材料5からなる一体被覆も使用できることは勿論であることに触れておきたい。

図5の実施例においては層4（上述のように可能な物質）が直接半導体素体1上に被着されている。この半導体素体と電気端子2、3の部分領域は、この層4を通過する光線の波長変更を起こさず、例えば発光ダイオードの技術分野において使用可能な透明エポキシ樹脂或いはガラスから作られている透明な被覆10で包囲されている。

層4を備え、被覆を備えていないこのような半導体素体1が、有効に発光ダイオードの技術において公知の全ての容器形状（例えば、SMD容器、ラジアル形容器（図4参照））においても使用できることは当然である。

上述の素子の全てにおいて放出される光の色印刷を最適化するために並びに放射特性を適合化するために、注型材料5、場合によっては透明被覆15及び／又は場合によっては透明被覆10は光を散乱する粒子、特に、いわゆる散乱剤を備えることができる。このような散乱剤の例は金属性の充填材、特に CaF_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 或いは BaSO_4 、或いはまた有機の顔料である。これらの物質は簡単な方法でエポキシ樹脂に添加することができる。

図6、7及び8には青色光を発する半導体素体（図6）（ $\lambda \sim 430\text{ nm}$ においてルミネセンス最大）もしくはこのような半導体素体により作られた、白色光を放出する半導体素子（図7及び8）の放出スペクトルが示されている。横軸にはそれぞれ波長 λ がnm単位で、縦軸にはそれぞれ相対エレクトロルミネセンス（EL）強度がとられている。

半導体素体から放出された図6による光の中一部だけが長波長の波長範囲に変換されるので、混合色として白色光が生ずる。図7の破線30は、2つの補色波長範囲（青及び黄）からの光線を、従って全体として白色光を放出する半導体素子の放出スペクトルを示す。この放出スペクトルはこの場合約400nmと約430nmとの間（青）及び約550nmと約580nmと

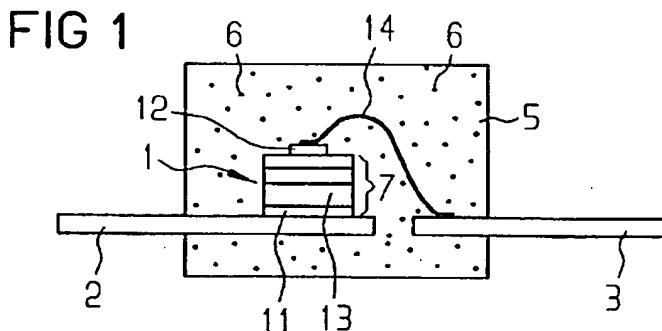
の間（黄）の波長において各々最大を示す。実線31は3つの波長範囲からなる

白色（青、緑及び赤からなる加算3重点）を混ぜる半導体素子の放出スペクトルを表す。この放出スペクトルはここでは例えば約430 nm（青）、約500 nm（緑）及び約615 nm（赤）の波長においてそれぞれ最大を示す。

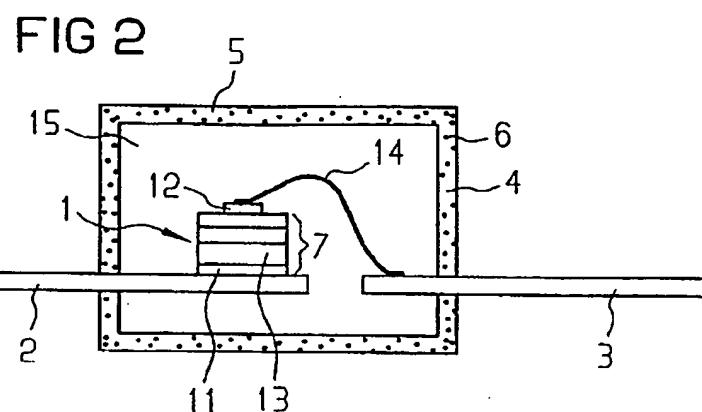
図8は、図6による放出スペクトルを放出する半導体素子を備え、発光物質としてYAG:Ceが使用されている、白色光を放出する半導体素子の放出スペクトルを示す。半導体素子から放出された図6による光線の中の一部だけが長波長の波長範囲に変換されるので、混合色として白色光が生ずる。図8の種々の種類の破線30乃至33は、注型材料5のエポキシ樹脂がそれぞれ異なるYAG:Ce濃度を持っているときの、この発明による半導体素子の放出スペクトルを表す。各放出スペクトルは、 $\lambda = 420 \text{ nm}$ と $\lambda = 430 \text{ nm}$ との間、即ち青色スペクトル範囲において、及び $\lambda = 520 \text{ nm}$ と $\lambda = 545 \text{ nm}$ との間、即ち緑色スペクトル範囲において、それぞれ強度最大を示し、長波長の強度最大を持つ放出帶は大部分黄色スペクトル範囲にある。図8のグラフは、この発明による半導体素子においてはエポキシ樹脂中の発光物質の濃度を変えることにより簡単に白色光のCIE色位置を変えることができるこことを明らかにしている。

この発明の上述の素子についての説明は、当然のことながら、この発明をこれらに限定するものとして見做されるべきではない。例えば、発光ダイオードチップ或いはレーザーダイオードチップのような半導体素子として、例えば同様な発光スペクトルを放出する高分子LEDも考えられる。

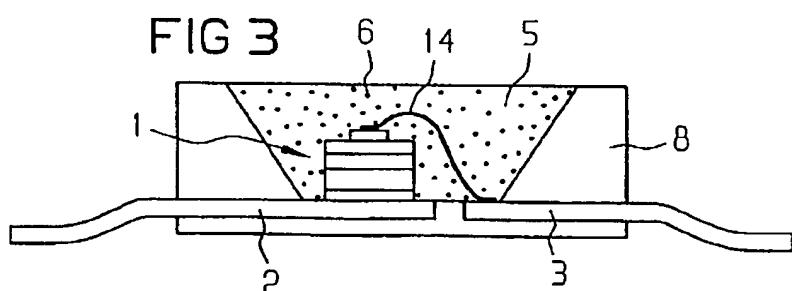
【図1】



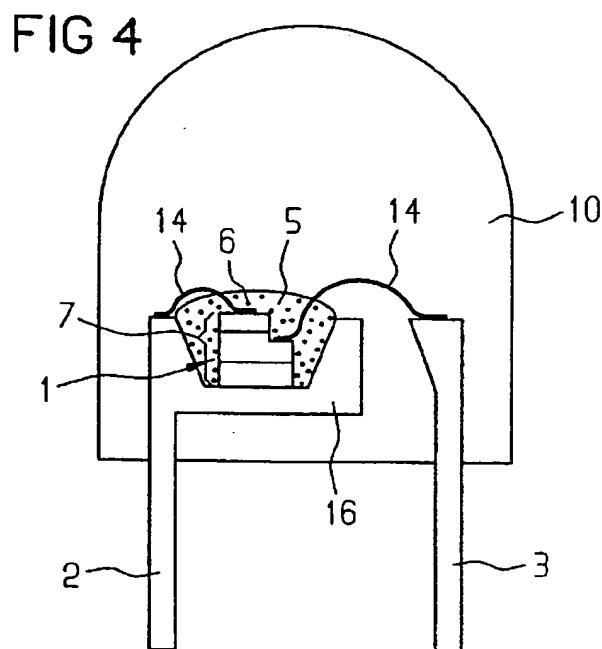
【図2】



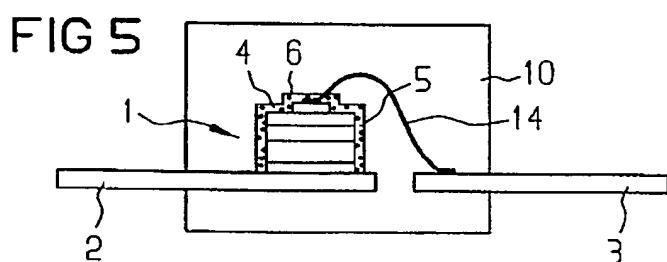
【図3】



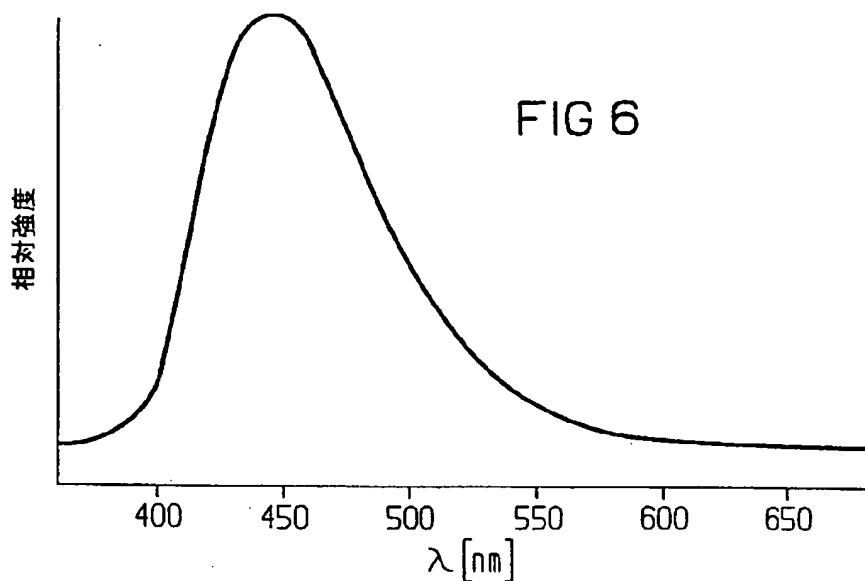
【図4】



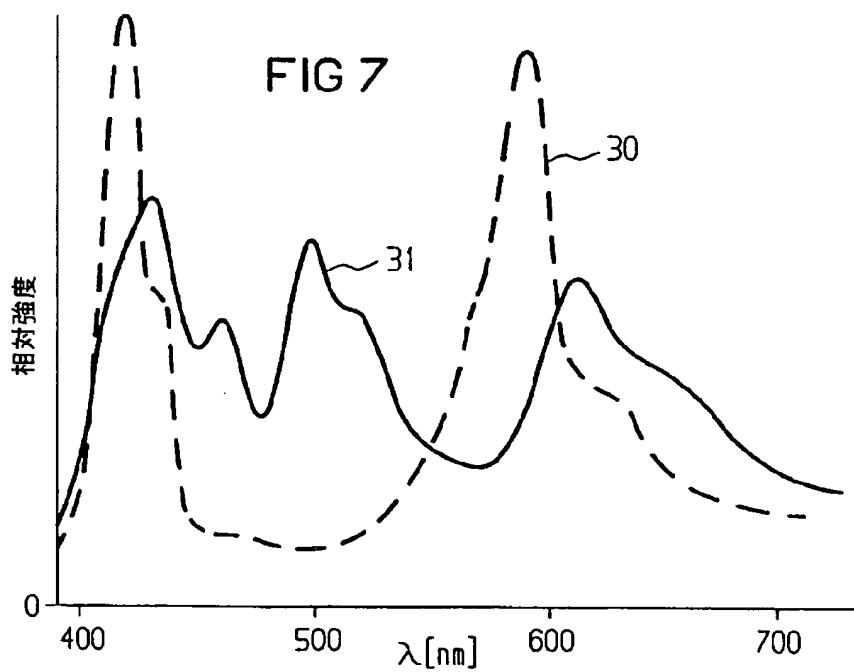
【図5】



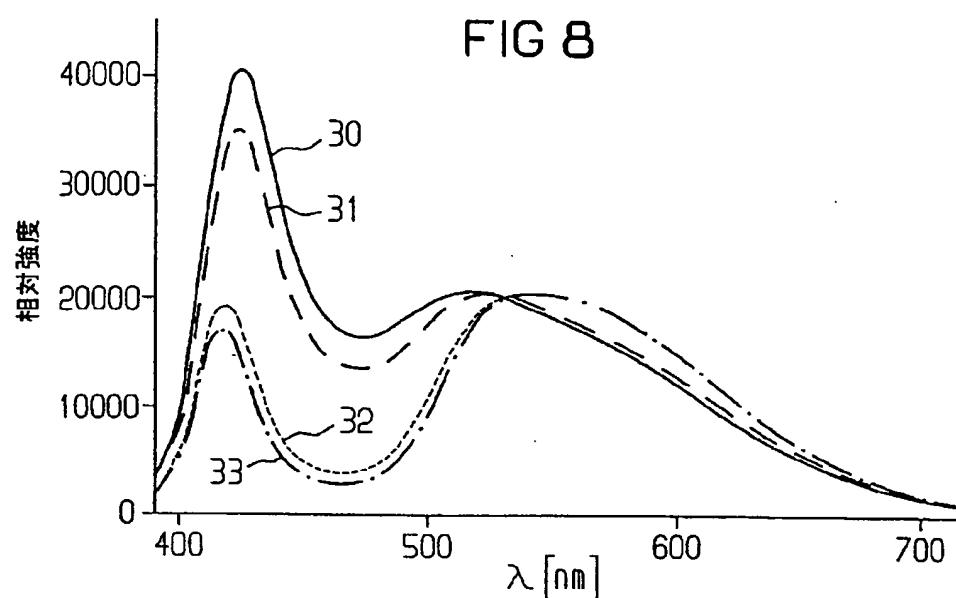
【図6】



【図7】



【図8】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Date of Application No PCT/DE 97/02139									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L33/00 H01S3/19											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 6 H01L											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 90 13 615 U (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 6 December 1990 see the whole document</td> <td style="padding: 2px;">1,13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 38 04 293 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 24 August 1989 cited in the application</td> <td style="padding: 2px;">1,13</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	DE 90 13 615 U (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 6 December 1990 see the whole document	1,13	A	DE 38 04 293 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 24 August 1989 cited in the application	1,13
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	DE 90 13 615 U (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 6 December 1990 see the whole document	1,13									
A	DE 38 04 293 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 24 August 1989 cited in the application	1,13									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.									
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 											
<small>T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small>											
<small>X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small>											
<small>Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</small>											
<small>Z* document member of the same patent family</small>											
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report									
23 February 1998		03/03/1998									
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer									
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		De Laere, A									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
ntional Application No
PCT/DE 97/02139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 9013615 U	06-12-90	NONE	
DE 3804293 A	24-08-89	NONE	

フロントページの続き

- (72)発明者 シュロッター、ペーター
　　ドイツ連邦共和国 デー-79113 フライ
　　ブルク カンマータールシュトラーセ 8
　　ア-
(72)発明者 シュミット、ラルフ
　　ドイツ連邦共和国 デー-79279 フェー
　　ルシュテッテン ミューレンシュトラーセ
　　14
(72)発明者 シュナイダー、ユルゲン
　　ドイツ連邦共和国 デー-79199 キルヒ
　　ツアルテン ノイホイザー シュトラーセ
　　62